

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-269637

(43)Date of publication of application : 29.09.2000

(51)Int.Cl.

H05K 3/38
C25D 7/00
H05K 1/09

(21)Application number : 11-073803

(71)Applicant : FURUKAWA CIRCUIT FOIL KK

(22)Date of filing : 18.03.1999

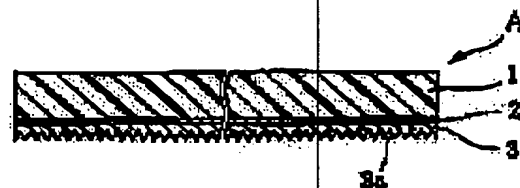
(72)Inventor : SUZUKI AKITOSHI
FUKUDA SHIN

(54) COPPER FOIL FOR HIGH-DENSITY ULTRAFINE WIRING BOARD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the joint strength to a substrate by laminating a peeling layer and electrolytic copper plating layer on the surface of copper foil whose surface roughness is equal to a specific value or less, and roughening the surface of the electrolytic copper plating layer.

SOLUTION: On one side of a copper foil 1, which is a carrier with surface roughness 1.5μ or less, a peeling layer 2 and an electrolytic copper plating layer 3 are formed sequentially, and a surface 3a of the electrolytic copper plating layer 3 is roughened. The roughened surface 3a is stacked to a base material before the entire is thermally press-fitted, and the carrier copper foil 1 is peeled and removed, and the side of the electrolytic copper plating layer 3 which is to be jointed to the carrier copper foil 1 is exposed, where a prescribed wiring pattern is formed. Thus, the joint strength to the base material is improved, with not pinhole despite the small value for surface roughness.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.09.2003
[Date of sending the examiner's decision of rejection] 05.09.2006
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2006-024566
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 03.10.2006
[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(13) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-269637

(P2000-269637A)

(43) 公開日 平成12年9月28日 (2000.9.28)

(31) Int. CL ⁷	識別記号	P I	フィコード ⁶ (参考)
H 0 5 K 3/38		H 0 5 K 3/38	B 4 E 3 5 1
C 2 5 D 7/00		C 2 5 D 7/00	J 4 K 0 2 4
H 0 5 K 1/09		H 0 5 K 1/09	A 5 E 3 4 3

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-73803

(22) 出願日 平成11年3月15日 (1999.3.15)

(71) 出願人 591058710

古河サーキットフォイル株式会社

東京都千代田区神田錦町1丁目8番地9

(72) 発明者 鈴木 昭利

栃木県今市市荒沢601番地の2 古河サー

キットフォイル株式会社内

(72) 発明者 福田 伸

栃木県今市市荒沢601番地の2 古河サー

キットフォイル株式会社内

(74) 代理人 100078882

弁理士 津田 肇 (外2名)

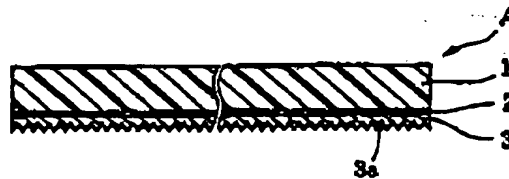
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高密度超微細配線板用銅箔

(57) 【要約】

【課題】 基材との接合強度が高く、高密度超微細配線の形成が可能である多層プリント配線基板用のキャリア付き銅箔を提供する。

【解決手段】 表面粗さ: Rzが1.5 μ m以下の銅箔をキャリアとし、その表面に剝離層と電解銅めっき層をこの順序に積層してなるキャリア付き銅箔であって、該電解銅めっき層の表面が粗化面とされていることを特徴とする。



摘要 5 号中

(2)

特開2000-269637

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面粗さ：R_aが1.5μm以下の銅箔をキャリアーとし、その表面に剥離層と電解銅めっき層をこの順序に積層してなるキャリアー付銅箔であって、該電解銅めっき層の表面が粗化面とされていることを特徴とするキャリアー付き銅箔。

【請求項2】 前記のキャリアーとしての銅箔が、圧延銅箔又は電解銅箔である請求項1に記載のキャリアー付き銅箔。

【請求項3】 前記の剥離層がクロムめっき、鉛めっき又はニッケルめっきの層である請求項1又は2に記載のキャリアー付き銅箔。

【請求項4】 前記電解銅めっき層の粗化面が、Bステージ状態の絶縁樹脂層で更に被覆されている請求項1乃至3のいずれか1項に記載のキャリアー付き銅箔。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はプリント配線基板の製造時に用いるキャリアー付き銅箔に関し、特に高密度超微細配線の多層プリント配線基板の製造に用いて好適なキャリアー付き銅箔に関する。

【0002】

【従来の技術】プリント配線基板は、次のようにして製造されている。まず、ガラス・エポキシ樹脂やポリイミド樹脂などから成る電気絶縁性の基板の表面に、表面回路形成用の薄い銅箔を置いたのち、加熱・加圧して銅張り積層板を製造する。

【0003】ついで、その銅張り積層板に、スルーホールやスルーホールめっきを順次行ったのち、該銅張り積層板の表面にある銅箔にエッチング処理を行って所望する線幅と所望する線間ピッチを備えた配線パターンを形成し、最後に、ソルダーレジストの形成やその他の仕上げ処理が行われる。

【0004】このとき用いる銅箔に対しては、基材に熱圧着される側の表面を粗化面とし、この粗化面で該基材に対するアンカー効果を発揮させ、もって該基材と銅箔との接合強度を高めてプリント配線基板としての信頼性を確保することがなされている。

【0005】更に最近では、銅箔の粗化面を予めエポキシ樹脂のような接着用樹脂で被覆し、該接着用樹脂を半硬化状態（Bステージ）の絶縁樹脂層にした樹脂付き銅箔を表面回路形成用の銅箔として用い、その絶縁樹脂層の側を基材に熱圧着してプリント配線基板、とりわけ多層プリント配線基板を製造することが行われている。

【0006】ところで、最近の各種電子部品は高度に集積化され、小型でかつ高密度のプリント配線を内蔵するICやLSIなどが使用されている。これに対応して、プリント配線基板における配線パターンも高密度化が要求され、微細な線幅や線間ピッチの配線から成る配線パターン、いわゆるファインパターンのプリント配線基板

2

が要求されるようになった。例えば半導体パッケージに使用されるプリント配線基板の場合には、線幅や線間ピッチがそれぞれ30μm前後という高密度超微細配線を有するプリント配線基板が要求されている。

【0007】このようなプリント配線形成用の銅箔として薄い銅箔を用いると、基材の表面までエッチングするために必要な時間が長くなり、その結果、形成される配線パターンにおける側壁の垂直性が崩れて、次式：

$$Ef = 2H / (B - T)$$

（ここで、Hは銅箔の厚み、Bは形成された配線パターンのボトム幅、Tは形成された配線パターンのトップ幅である）で示されるエッチングファクタ（Ef）が小さくなる。このような問題は、形成する配線パターンにおける配線の線幅が広い場合にはそれほど深刻な問題にならないが、線幅が狭い配線パターンの場合には断線に結びつくことも起こり得る。

【0008】一方、薄い銅箔の場合は、確かにEf値を大きくすることができる。しかしながら、基材との接合強度を確保するためにこの銅箔の基材側の表面は粗化面になっており、この粗化面の突起部が基材に喰い込むため、この喰い込んだ突起部を完全にエッチング除去するためには長時間エッチング処理が必要とされる。該喰い込んだ突起部を完全に除去しないと、それが残銅となり、配線パターンの線間ピッチが狭い場合には絶縁不良を引き起こすからである。

【0009】したがって、該喰い込んだ突起部をエッチング除去する過程で、既に形成されている配線パターンの側壁のエッチングも進行してしまい、結局はEf値が小さくなってしまふ。

【0010】薄い銅箔を用いる場合、その表面粗度を小さくすればこのような問題を解消できることは事実であるが、その場合には銅箔と基材との接合強度は小さくなるため信頼性に富むファインな配線パターンのプリント配線基板を製造することは困難である。

【0011】また、薄い銅箔の場合は、その機械的強度が低いので、プリント配線基板の製造時に割や折れ目が発生しやすく、更には銅箔切れを起こすこともあり、取り扱いに細心の注意を払わなければならないという問題もある。

【0012】このように、Ef値が大きく、かつ基材との接合強度も高いファインな配線パターンが形成されているプリント配線基板を製造することは、実際問題として、かなり困難である。とくに、線間や線幅が30μm前後の高密度超微細配線の配線パターンを市販されている銅箔を用いて形成することは事実上不可能であり、それを可能にする銅箔の開発が強く望まれているのが実状である。

【0013】こうしたファインパターン用途に使われる銅箔としては、厚さ9μm以下、特に5μm以下の銅箔が適している。

(3)

特開2000-268637

3

【0014】このようなファインパターン用途に使われる極薄銅箔の製造方法としては、下記の方法が知られている。

【0015】(1) 回転するTi又はSUSドラム上に極薄銅箔を電着し該銅箔を剥離する方法。

【0016】(2) アルミニウム箔上に陽極酸化処理により酸化アルミニウムを被覆し、この被膜上に極薄銅箔を電着し、基材と加熱・加圧して張り合わせた後、該アルミニウム箔を機械的に剥離・除去する方法。

【0017】(3) アルミニウム箔又はアルミニウム合金箔の表面に亜鉛めっきを施し、更にその上に極薄銅箔を電着し、基材と加熱・加圧して張り合わせた後、該アルミニウム箔又はアルミニウム合金箔を化学的に溶解・除去する方法。

【0018】(4) 表面が鉄又は鉄合金よりなる箔状基材をキャリアーとし、ピロリン酸銅電解浴を用いてその上に極薄銅箔を電着し、基材と極薄銅箔を接着剤により接着した後、キャリアーである該鉄箔又は鉄合金箔を機械的に剥離・除去する方法。

【0019】(5) キャリヤーとなる電解銅箔の光沢面上に剥離層を被覆し、更に該剥離層の表面に極薄銅箔を電着し、基材と加熱・加圧して張り合わせた後、キャリアーである電解銅箔を機械的に剥離・除去する方法。

【0020】しかし、これらの方法では、高品位の極薄銅箔を得ることができず、又、プリント配線板を製造する場合においても種々の不都合を生じる。

【0021】(1)の方法にあつては、得られる極薄銅箔にピンホールやマイクロボロシティーが多く、また陰極ロールより剥離した極薄銅箔はシワ・破れ等を起こしやすくその取扱いが困難な為、実用化されていない。

【0022】(2)の方法では、酸化アルミニウム上に銅をめっきするので、得られる極薄銅箔に多くのピンホールやマイクロボロシティーの欠陥がみられる。

【0023】(3)の方法にあつては、得られる極薄銅箔のピンホールやマイクロボロシティーは(2)の方法で得られるものより少ないがまだかなりあり、更に、基板と張り合わせた後でアルミニウム又はアルミニウム合金と亜鉛とを化学的に溶解・除去する工程を必要とし、その結果この工程より排出される排液の処理等に費用が掛る、という欠点を有する。

【0024】(4)の方法によれば、極薄銅箔のピンホールやマイクロボロシティーは(2)の方法で得られるものよりはるかに少ない。しかし、鉄又は鉄合金上にピロリン酸銅電解浴を用いて極薄銅箔の電着を行うため、ピロリン酸銅電解浴の電流密度がせいぜい0.5~5.0A/dm²と非常に小さいことから生産性が悪い。また、使用後、鉄又は鉄合金箔は鉄屑となるため不経済で、この方法は現在工業的には実用化されていない。

【0025】(5)の方法が現在工業的に行われている方法である。この場合もピンホールやマイクロボロシティー

20

20

30

40

50

ーは(2)の方法で得られるものよりはるかに少ないが依然として存在し、また、キャリアーとしての電解銅箔の上に1μm以下の剥離層をめっきしてから銅を析出させるので、5μm程度の銅厚みではキャリアーとしての電解銅箔の光沢面の形状をそのまま引き継ぎ、出来上がる5μm銅めっき層のマット面はかなり粗いものとなってしまう。キャリアーとしての電解銅箔の光沢面は平滑に見えるが、Rzは約2μm前後で、この上に5μmの銅めっきを行うと該銅めっき層のRzは3μm程度になってしまう。更に、基板との接着性を高めるために粗化処理を施すと表面粗さが大いなる銅箔になってしまう。こうしたピンホールとマット面の粗さのために、この方法により製造された銅箔は、要求レベルの高い最近のファインパターン用銅箔には向かない。

【0026】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の極薄銅箔における課題を解決せんとしてなされたものであり、線幅や線間ピッチが80μ前後のファインな配線パターンの場合であっても大きいRz値と、基材との高い接合強度を実現できるのは勿論のこと、取り扱いも容易であるキャリアー付き銅箔を提供することを目的とする。

【0027】

【課題を解決するための手段】本発明は、キャリアー付銅箔であつて、表面粗さ：Rzが1.5μ以下の銅箔をキャリアーとし、その表面に剥離層と電解銅めっき層をこの順序で積層してなり、該電解銅めっき層の表面が粗化面とされていることを特徴とする（以下、この銅箔を「第一の銅箔」という）。

【0028】ここで、前記のキャリアーとしての銅箔が圧延銅箔又は電解銅箔であつてよい。なお、電解銅箔にあつては、その上に剥離層が形成される表面は、前記の条件が満足される限りにおいてマット面であつてもよいし、光沢面であつてもよい。

【0029】前記の剥離層としては、クロムめっき、鉛めっき又はニッケルめっきの層であることが好ましい。

【0030】更に、前記電解銅めっき層の粗化面が、Bステージ状態の絶縁樹脂層で更に被覆されているもの（以下、この銅箔を「第二の銅箔」という）であつてもよい。

【0031】なお、表面粗さ：Rzとは、JISB06012で規定する10点平均粗さのことである。

【0032】

【発明の実施の形態】まず、本発明の第一の銅箔の一例を図1に示す。第一の銅箔：Aはキャリアーとしての銅箔1（以下、「キャリアー銅箔」と言う）の片面に、剥離層2と電解銅めっき層3がこの順序で形成されたものであつて、該電解銅めっき層の表面3aが粗化面になっている。そして、この第一の銅箔：Aは、その粗化面3aを基材（図示せず）に重ね合わせたのち全体を熱圧着

(4)

特開2000-268637

5

6

し、ついでキャリア銅箔1を剥離・除去して該電解銅めっき層の該キャリア銅箔との接合側を表出せしめ、そこに所定の配線パターンを形成するという態様で使用される。

【0033】キャリア銅箔1は前記の薄い電解銅めっき層3を基板と接合するまでバックアップする補強材（キャリア）として機能する。更に、剥離層2は、前記の電解銅めっき層3と該キャリア銅箔を分離する際の剥離をよくするための層であり、該キャリア銅箔をきれいかつ容易に剥がすことが出来るようになっている（該剥離層は該キャリア銅箔を剥離除去する際に該キャリア銅箔と一体的に除去される）。

【0034】ここで、キャリア銅箔1の表面粗さにより、その上に被覆される剥離層2の表面の均一性が影響を受ける。粗さが大きいほど均一性が悪く、ピンホールの多いめっきとなり、この上に形成する電解銅めっき層3と該キャリア銅箔との剥離性のばらつきが大きくなる。極端な場合には一部分は剥がれるが、一部分は剥がれないという現象が発生する。該キャリア銅箔の表面粗さは、Rzが1.5 μm 以下であることが好ましい。Rzが2.0 μm 前後だと、該剥離層の表面の均一性が悪く、ピンホールの多いめっきとなる。従って、この上に形成する電解銅めっき層3と該キャリア銅箔との剥離性のばらつきが大きくなる。更に、電解銅めっき層3がキャリア銅箔1の凹凸の凹部に食い込むので該キャリア銅箔の該電解銅めっき層からの剥離強度が大きくなる。

【0035】また、キャリア銅箔1の表面粗さは、電解銅めっき層3のピンホールやその表面3aの粗さにも影響する。該キャリア銅箔1の表面粗さが粗いと該電解銅めっき層にピンホールが多くなり、更にその表面3aの粗さも増大して、線幅や線間ピッチがそれぞれ30 μm 前後という高密度極微細配線を有するプリント配線基板には使用することが出来ない銅箔となってしまう。この点においても該キャリア銅箔の表面粗さは、Rzとして1.5 μm 以下であることが好ましいのである。

【0036】キャリア銅箔1自体、厚さは10 μm から200 μm 位が適当である。これより薄いとキャリアとしての用をなさなくなる。一方これより厚い場合、キャリアとしての機能上問題はないが、剥離層の形成及び電解銅めっき層の形成のために連続してめっきする場合、連続めっきライン内での箔の張力を大きくする必要があり、大がかりな設備となり好ましくない。

【0037】キャリア銅箔の表面粗さがRzとして1.5 μm 以下のものを得るために最も好適なものは圧延銅箔である。圧延銅箔の場合、製造時の圧延ロールの粗度により影響を受けるが、Rzとして1.0 μm 以下のものを市場より入手するのはさほど困難ではない。

【0038】この他には、鏡面光沢が出るようなめっき浴を使用して製箔を行った電解銅箔のマット面又はT

ドラムの表面のRzを1.5 μm 以下に抑えたドラムにより製箔を行った電解銅箔の光沢面をその上に剥離層2を形成するための表面としてもよい。

【0039】本発明における剥離層2は、クロム、鉛又はニッケルのような金属のめっき層であることが好ましい。該剥離層の上に電析させて電解銅めっき層を形成するには、生産性の面で硫酸/硫酸銅浴を使用するのが最も適している。但し、該剥離層の構成金属は耐蝕性を有したものであることが必要である。また、基材と熱圧着後に極薄の銅箔からきれいかつ容易に剥がれることが必要である。

【0040】クロムは銅の上に電着した場合には強固な結合力をもつが、クロムをめっきした上に更に銅をめっきした場合にはクロム層上に形成した銅はきれいに剥がれ、銅の側に全くクロムが残らず補助の剥離層を全く必要としないので、剥離層構成材料としては最も好ましいものである。これは、クロムめっき時に同時にその最外層にクロム酸塩の被膜が形成されているためと考えられる。一方、鉛めっきにて形成した剥離層の場合には、キャリア銅箔を剥離・除去した後、電解銅めっき層3の該剥離層との接合側の表面上に薄く鉛の痕跡が残る傾向があるのでこの点に留意する必要がある。また、ニッケルめっきにて形成した剥離層の場合には、クロム酸塩のような補助剥離層を該剥離層上に更に形成する必要がある。

【0041】クロムめっきにて形成した剥離層は、その厚さが0.1 μm 以下でも該剥離層上の銅（電解銅めっき層3）はきれいに剥がれる。これ以上の厚みであっても勿論問題はないが、3 μm 以上になると剥離性が良すぎて、該剥離層の上に電析・形成せしめる該電解銅めっき層が箔の取り扱い時に剥離するようなことがある。

【0042】本発明の方法によれば、クロムめっきにて形成した剥離層2は、キャリア自身の表面が平滑であるためその表面の均一性が良好であり、通常の表面が粗いキャリアを使用した場合に比較して、ピンホールの少ないめっきとなる。更に、該剥離層の上に形成する電解銅めっき層3の該剥離層との間の剥離強度は十分に低く、しかも該電解銅めっき層の表面のばらつきが少なく安定している。

【0043】クロムからなる剥離層2のめっき形成後、該剥離層の表面に更に電解銅めっき層3をめっき形成する。極薄銅箔の厚みは通常9 μm 以下、5 μm 程度が要求されるが、本発明の極薄銅箔はキャリアの表面が平滑であるため、該電解銅めっき層のピンホールが少なく、また該電解銅めっき層の表面3aの粗さも小さくて平滑であるのが特徴である。表面3aの粗さが大きいと、このあとに行う粗化処理によって更に表面3aが粗くなってしまい、ファインパターン用の銅箔として適さなくなってしまう。

【0044】ついで電解銅めっき層3の形成後に、その

(5)

特開2000-269637

7

表面3aを粗化面にする。具体的には、該電解銅めっき層の形成における最終段階で、浴組成や浴温、電流密度や電解時間などを変化させることにより、既に形成されている銅めっき層の表面に0.2〜2.0μm程度の銅粒子を突起物として析出させる（この処理を通常「粗化処理」と呼んでいる）。このような処理によって電解銅めっき層の表面を粗化面にするのは、この第1の銅箔Aを基材に熱圧着したときに基材との間の接合強度を高めるためである。

【0045】この第1の銅箔Aにおいては、粗化面3aの上に更にニッケル層、亜鉛層をこの順序で形成することが好ましい。

【0046】この亜鉛層は、第1の銅箔Aと基材とを熱圧着したときに、電解銅めっき層3と基材樹脂との反応による該基材樹脂の劣化や電解銅めっき層3の表面酸化を防止して基材との接合強度を高める働きをし、更に、該電解銅めっき層の粗化面3aの突起部が基材に喰い込んでいる場合、該突起部と基材との界面に存在している亜鉛の働きで該突起部の銅がエッチングされやすくなり、もってE_f値を向上させる。またニッケル層は、該第1の銅箔Aの基板への熱圧着時に該亜鉛層の亜鉛が該電解銅めっき層側へ熱拡散することを防止し、もって亜鉛層の上記機能を有効に発揮させる働きをする。

【0047】なお、これらのニッケル層や亜鉛層は、公知の電解めっき法や無電解めっき法を適用して形成すればよい。また、該ニッケル層は純ニッケルで形成してもよいし、B重量%以下のリンを含有する含リンニッケルで形成してもよい。

【0048】また、亜鉛層の表面に更にクロメート処理を行うと、該表面に酸化防止層が形成されるので好ましい。適用するクロメート処置としては、公知の方法に従えばよく、例えば、特開昭80-88884号公報に開示されている方法をあげることができる。クロム量に換算して0.01〜0.2mg/cm²程度のクロム酸化物とその水和物などを付着させることにより、銅箔に優れた防錆性を付与することができる。

【0049】また、前記のクロメート処理した表面に対し更にシランカップリング材を用いた表面処理を行うと、銅箔表面（基板との接合側の表面）には接着剤との親和力の強い官能基が付与されるので、該銅箔と基材との接合強度は一層向上し、銅箔の防錆性、耐熱性を更に向上するので好適である。

【0050】用いるシランカップリング材としては、例えばビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシランなどをあげることができる。これらのシランカップリング剤は通常0.001〜5%の水溶液にし、これを銅箔の表面に塗布したのちそのまま加熱乾燥すればよい。なお、シラ

8

ンカップリング剤に代えて、チタネート系、ジルコネート系などのカップリング剤を用いても同様の効果を得ることができる。

【0051】第1の銅箔Aは上記したような構成になっているので、基材との接合強度は大きく、またファインな配線パターン形成も可能である。そして、回路形成用の銅箔は全体で8μm以下という極薄であっても、それは剛性に富んだキャリアー銅箔により補強されているので、取り扱い時に屈や折れ目を生ずることはない。

【0052】次に、本発明の第2の銅箔を説明する。この第2の銅箔Bは、図2に示すように、図1に示した第1の銅箔Aにおける粗化面3aを接着用樹脂で被覆し、該接着用樹脂の半硬化状態の絶縁樹脂層4が該銅箔に密着・接合した構造になっているものである（以下、「樹脂付き銅箔」という）。ここでいう半硬化状態とは、いわゆるBステージ状態であって、その表面に指で触れても粘着感はなく、該絶縁樹脂層を重ね合わせて保管することができ、更に加熱処理を受けると硬化反応が起こる状態のことをいう。

【0053】この絶縁樹脂層4の形成には熱硬化性樹脂が用いられる。その種類は格別限定されるものではないが、例えば、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、多官能性シアン酸エステル化合物などを好適なものとしてあげることができる。

【0054】これらの樹脂を例えばメチルエチルケトン（MEK）、トルエンなどの溶剤に溶解して樹脂液とし、これを電解銅めっき層3の粗化面3aに例えばロールコート法などによって塗布し、ついで必要に応じて加熱乾燥して溶剤を除去しBステージ状態にする。乾燥には例えば熱風乾燥機を用いればよく、乾燥温度は100〜250℃で、好ましくは130〜200℃であればよい。

【0055】この樹脂付き銅箔Bは、その絶縁樹脂層4を基材（図示せず）を重ね合わせたのち全体を熱圧着して該絶縁樹脂層を熱硬化せしめ、ついでキャリアー銅箔1を剥離して電解銅めっき層2を表出せしめ（当然に表出するのは該電解銅めっき層の剥離層2側の表面である）、そこに所定の配線パターンを形成するという態様で使用される。

【0056】この樹脂付き銅箔Bを使用すると、多層プリント配線基板の製造時におけるプリプレグ材の使用枚数を減らすことができる。しかも、絶縁樹脂層4の厚みを層間絶縁が確保できるような厚みにしたり、プリプレグ材を全く使用していなくても銅張り積層板を製造することができる。またこのとき、基材の表面に絶縁樹脂をアンダーコートして表面の平滑性を更に改善することもできる。

【0057】なお、プリプレグ材を使用しない場合には、プリプレグ材の材料コストが節約され、また積層工程も簡略になるので経済的に有利となり、しかも、プリ

(6)

特開2000-269637

9

ブレグ材の厚み分だけ製造される多層プリント配線基板の厚みは薄くなり、1層の厚みが100 μm 以下である極薄の多層プリント配線基板を製造することができるといふ利点がある。

【0058】この絶縁樹脂層4の厚みは20～80 μm であることが好ましい。

【0059】絶縁樹脂層4の厚みが20 μm より薄くなると、接着力が低下し、プリブレグ材を介在させることなくこの樹脂付き銅箔を内層材を備えた基材に積層したときに、内層材の回路との間の層間絶縁を確保することが困難になる。

【0060】一方、絶縁樹脂層4の厚みを80 μm より厚くすると、1回の塗布工程で目的厚みの絶縁樹脂層を形成することが困難となり、余分な材料費と工数がかかるため経済的に不利となる。更には、形成された絶縁樹脂層はその可塑性が劣るので、ハンドリング時にクラックなどが発生しやすくなり、また内層材との熱圧着時に過剰な樹脂流れが起こって肉盛な積層が困難になる。

【0061】更に、この樹脂付き銅箔Bのもう一つの製品形態としては、粗化面3aを絶縁樹脂層で被覆し、半硬化状態とした後、ついでキャリア銅箔1を剥離して、キャリア銅箔1が存在しない樹脂付き銅箔の形で製造することも可能である。

【0062】実施例1

幅500mm、厚み100 μm の圧延銅箔（キャリア銅箔1）の片面にクロムの電解めっきを連続的に行って厚み0.05 μm のクロムめっき層（剥離層2）を形成した。使用した圧延銅箔の表面粗度（10点平均粗さ：Rz）は0.8 μm であった（JISB0601で規定する方法によって測定した）。ついで、このクロムめっき層の上に下記の条件で銅の電解めっきを行って厚み5 μm の電解銅めっき層3を形成した。

・浴組成：金属銅90g/L、硫酸100g/L、塩化物イオン30ppm（NaClとして）、ヒドロキシエチルセルロース5ppm、

・浴温：58℃、

・対極：DSE、

・電流密度：50A/dm²。

得られた電解銅めっき層3の表面粗度（10点平均表面粗度：Rz）は1.2 μm であった。

【0063】この電解銅めっき層3の表面に更に下記の操作を行って粗化面を形成した。

【0064】まず、主成分が金属銅：20g/L、硫酸：100g/Lから成る組成の電析浴を塗浴した（これを浴(1)とする）。また、同様に主成分が金属銅：80g/L、硫酸：100g/Lから成る電析浴を塗浴した（これを浴(2)とする）。

【0065】前記の電解銅めっき層3に対し、浴(1)を用い、浴温35℃、電流密度40A/dm²の条件下で3.5秒間の粗化処理を行い、その表面に銅粒子を析出させ

10

た。ついで、浴(2)を用い、浴温80℃、電流密度20A/dm²の条件下で7.0秒間のめっき処理を行い、該銅粒子を被覆する緻密な銅のカプセルめっき層を形成した。この後、更に浴(1)を用いた処理と浴(2)を用いた処理をもう一度繰り返して、図1に示したキャリア銅箔付き銅箔A1を得た。

【0066】この時点で電解銅めっき層3の表面を顕微鏡観察したところ、全面に微粒子状の突起物が形成されている粗化面になっていた。この突起物の粒子径の最大値は1.9 μm 、最小値は0.7 μm であり、Rz値は2.0 μm であった。

【0067】ついで、この粗化面3aの上に次のようにしてニッケル層、亜鉛めっき層をこの順に形成した。

【0068】ここで、塗浴したメッキ浴の組成は下記のとおりである。

・ニッケルめっき浴：硫酸ニッケル六水塩240g/L、

塩化ニッケル六水塩45g/L、ホウ酸30g/L、次亜リン酸ナトリウム5g/L、

・亜鉛めっき浴：硫酸亜鉛七水塩24g/L、水酸化ナトリウム85g/L、

【0069】前記のキャリア銅箔付き銅箔A1の粗化面に、ニッケルめっき浴の浴温を50℃とし、対極にステンレス鋼板を用い、電流密度0.5A/dm²で1秒間のニッケルめっきを行い、粗化面に厚みが約0.02mg/dm²の含リンニッケルめっき層を形成し、更にその上に、亜鉛めっき浴の浴温を25℃とし、対極にステンレス鋼板を用い、電流密度0.4A/dm²で2秒間の亜鉛めっきを行い、厚みが約0.20mg/dm²の亜鉛めっき層を形成して図2に示したキャリア銅箔付き銅箔A2を得た。

【0070】ついで、この銅箔を水洗したのち、三酸化クロム1g/L水溶液（浴温：55℃）に5秒間浸漬してクロメート処理を行い、水洗乾燥してキャリア銅箔付き銅箔A3を得た。

【0071】更に、キャリア銅箔付き銅箔A3を、ヒニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン2g/Lの水溶液に5秒間浸漬したのち取り出し、温度100℃の温風で乾燥してシランカップリング剤処理を行いキャリア銅箔付き銅箔A4を得た。

【0072】前記のキャリア銅箔付き銅箔A4を縦300mm、横300mmに切断したのちその粗化面3aの側の面がそれに対向するように、厚み1mmのガラス繊維エポキシプレブリグシート（FR-4）の上に配置し、全体を2枚の平滑なステンレス鋼板で挟み、温度170℃、圧力50kPa/cm²で80分間熱圧着し、更にキャリア銅箔1（正確には剥離層2と共に）を剥離して厚み1mmの片面銅張り積層板を製造した。

【0073】この片面銅張り積層板の表面の銅層について、下記要領にてエッチング特性と、プレブリグ材との接合強度を測定した。

・エッチング特性：片面銅張り積層板の電解銅めっき層

(7)

特開2000-269637

11

3の表面(表出面)に厚み13 μ mの銅めっきを施したのち縦100mm、横100mmの試料を切り出した。該試料の銅めっき層の上に、厚み2.5 μ mのレジスト膜を形成したのち線幅35 μ m、線間ピッチ25 μ mの直線平行パターンを描画現像した。ついで、塩化第二鉄2.0モル/L、塩酸0.4モル/Lから成るエッチャントをスプレーしてエッチング処理を行い記録パターンを形成した。

【0074】なお、エッチング時間は、同一積層板を用いて予備試験を行い、記録パターンの基部に残銅が認められなくなるまでの最適時間を調べ、当該時間を採用した。

【0075】得られた記録パターンにつき、ショート部と切断部の有無を顕微鏡観察した。いずれも存在しないものを良好とした。

【0076】・接合強度：片面銅張り積層板から試料を切りだし、その試料につき、JISC8511で規定する方法に準拠して測定試料幅10mmで引き剥がし強度を測定した。なお、この値が0.8kgf/cm以上であるものは良品と判定される。

【0077】またキャリアー付き銅箔Aのキャリアー銅箔1と電解銅めっき層3間の接合強度(キャリアー接合強度)の測定と電解銅めっき層3のピンホール及びマイクロポロシティ存在の有無の観察を以下のようにして行った。

【0078】・キャリアー接合強度：キャリアー付き銅箔Aから試料を切りだし、その試料につき、JISC8511で規定する方法に準拠して測定試料幅10mmでキャリアー銅箔1から電解銅めっき層3を引き剥がし、両者間の接合強度を測定した。なお、この値が0.02~0.05kgf/cmであるものは剥離容易とされる。

【0079】・ピンホール、マイクロポロシティの存在有無：キャリアー銅箔付き銅箔Aから縦200mm、横200mmの試料を切り出し、粗化面3aの側に粘着テープを張り付け、電解銅めっき層3をキャリアー銅箔1から引き剥がした。この後、電解銅めっき層3の表面に赤色の浸透液(マーテック(株)製UP-ST)を塗布し、5分後に電解銅めっき層3の裏側にしみ出す浸透液により、ピンホール、マイクロポロシティの有無を判定した。

【0080】測定結果を表1に示す。

【0081】実施例2

エビクロン1121-75M(商品名、大日本インキ化学工業(株)製のビスフェノールA型エポキシ樹脂)130重量部と、ジシアジアミド2.1重量部と、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.1重量部と、メチルセロソルブ20重量部とを混合して熱硬化性の樹脂ワニスと調製した。シランカップリング剤処理が終了した実施例1のキャリアー銅箔付き銅箔A4の表面に、該樹脂ワニスをロールコートで厚み6.0mg/cm²となるよう

12

に塗布したのち、温度160℃で5分間熱処理してBステージの絶縁樹脂層にし、図2に示した樹脂付き銅箔Bを製造した。

【0082】この樹脂付き銅箔Bを用いて実施例1の場合と同様にして片面銅張り積層板を製造し、そのエッチング特性、接合強度を評価した。また、実施例1と同様にしてキャリアー接合強度を測定した。なお、ピンホール、マイクロポロシティの有無は、樹脂塗布後では、仮にあったとしても樹脂によって埋まってしまい、正確な評価にならないので省略した。結果は表1のとおりである。

【0083】実施例3

下記組成の光沢めっき浴により、幅500mm、厚み35 μ mの電解銅箔を作製した。電解銅箔製造装置は一般的に行われている方法によった。すなわち、回転するドラム状のカソード(表面はSUS又はチタン製)と該カソードに対して同心円状に配置されたアノード(鉛又は貴金属酸化物被覆チタン電極)からなる装置に、光沢めっき浴を流通させつつ両極間に電流を流して、該カソード表面に所定の厚さに銅を析出させ、その後該カソード表面から銅をはぎ取り銅箔を作製した。

【0084】・浴組成：金属銅55g/L、硫酸55g/L、塩化物イオン90ppm(NaClとして)、装飾用光沢銅めっき添加剤(日本シェーリング製カバラシド210：メーカーカップ剤5ml及び光沢剤A0.5ml含有)。

・浴温：27℃、

・電流密度：6A/dm²。

【0085】得られた電解銅箔のマット面(めっき液と接していた部分)の表面粗度を測定したところ、Rzは1.1 μ mであった。ついで、この上にクロムの電解めっきを連続的に行って厚み0.05 μ mのクロムめっき層(剥離層2)を形成した。このクロムめっき層の上に下記の条件で銅の電解めっきを行って厚み3 μ mの電解銅めっき層3を形成した。

・浴組成：金属銅80g/L、硫酸100g/L、塩化物イオン30ppm(NaClとして)、ヒドロキシエチルセルロース5ppm、

・浴温：58℃、

・対極：DSE、

40 ・電流密度：50A/dm²。

得られた電解銅めっき層3の表面粗度：Rzは1.8 μ mであった。

【0086】この後、実施例1と同様にして、電解銅めっき層3の表面3aに粗化処理を施し、Rz=2.6 μ mのキャリアー銅箔付き銅箔を得た。ついで、この粗化面の上に実施例1と同様にしてニッケルめっき、亜鉛めっき、クロメート処理、シランカップリング剤処理をこの順に施した。

【0087】このキャリアー銅箔付き銅箔Aを用いて実施例1の場合と同様にして片面銅張り積層板を製造し、

(8)

特開2000-268637

13

14

そのエッチング特性、接合強度を評価した。また、実施例1と同様にしてキャリアー接合強度、ピンホール、マイクロボロシティの有無を評価した。結果は表1のとおりである。

【0088】実施例4

回転するドラム状のチタン製カソードの表面（鏡面研磨実施）上に下記の組成のめっき浴により銅を析出させ幅500mm、厚み35μmの電解銅箔を作製した。

・浴組成：金属銅90g/L、硫酸100g/L、塩化物イオン30ppm（NaClとして）、ヒドロキシエチルセル

ローズ5ppm

・浴温：58℃、

・電流密度：50A/dm²

電解銅箔の光沢面（チタンカソードと接していた面）を測定したところ、Rzは1.2μmであった。

【0089】について、この上にクロムの電解めっきを連続的に行って厚み0.05μmのクロムめっき層（剥離層2）を形成した。このクロムめっき層の上に下記の条件で銅の電解めっきを行って厚み5μmの電解銅めっき層3を形成した。

・浴組成：金属銅90g/L、硫酸100g/L、塩化物イオン30ppm（NaClとして）、ヒドロキシエチルセルローズ5ppm

浴温：58℃、対極：DSE、電流密度：50A/dm²。

得られた電解銅めっき層3の表面粗度：Rzは1.8μmであった。

【0090】との後、実施例1と同様にして電解銅めっき層3の表面3aに粗化処理を施し、Rz=2.5μmのキャリアー銅箔付き銅箔を得た。ついで、この粗化面の上に実施例1と同様にしてニッケルめっき、亜鉛め

っき、クロメート処理、シランカップリング剤処理をこの順に施した。
【0091】このキャリアー銅箔付き銅箔Aを用いて実施例1の場合と同様にして片面銅張り積層板を製造し、そのエッチング特性、接合強度を評価した。また、実施例1と同様にしてキャリアー接合強度、ピンホール、マイクロボロシティの有無を評価した。結果は表1のとおりである。

【0092】比較例1

回転するドラム状のチタン製カソードの表面（フラップパフ研磨を実施）上に下記の組成のめっき浴により銅を析出させ幅500mm、厚み35μmの電解銅箔を作製した。

【0093】・浴組成：金属銅90g/L、硫酸100g/L、塩化物イオン30ppm（NaClとして）、ヒドロキシエチルセルローズ10ppm

・浴温：58℃、

・電流密度：50A/dm²

電解銅箔の光沢面（チタンカソードと接していた面）を測定したところ、Rzは2.2μmであった。

【0094】について、この上にクロムの電解めっきを連続的に行って厚み0.05μmのクロムめっき層（剥離層）を形成した。このクロムめっき層の上に下記の条件で銅の電解めっきを行って厚み5μmの電解銅めっき層を形成した。

・浴組成：金属銅90g/L、硫酸100g/L、塩化物イオン30ppm（NaClとして）、ヒドロキシエチルセルローズ5ppm

・浴温：58℃、

・対極：DSE、

・電流密度：50A/dm²

【0095】得られた電解銅めっき層の表面粗度：Rzは3.0μmであった。この後、実施例1と同様にしてクロムめっき層の表面に粗化処理を施し、Rz=3.7μmのキャリアー銅箔付き銅箔を得た。ついで、この粗化面の上に実施例1と同様にしてニッケルめっき、亜鉛めっき、クロメート処理、シランカップリング剤処理をこの順に施した。

【0096】このキャリアー銅箔付き銅箔を用いて実施例1の場合と同様にして片面銅張り積層板を製造し、そのエッチング特性、接合強度を評価した。また、実施例1と同様にしてキャリアー接合強度、ピンホール、マイクロボロシティの有無を評価した。結果は表1のとおりである。

【0097】

【表1】

(9)

特開2000-269837

15

16

表 1

	エッチング特性	接合強度 (kgf/cm)	キャリア-接合強度 (kgf/cm)	ピンホール マイクロホシティ (個)
実施例 1	ショート部も切断部もなし(良好)	1.1	0.02~0.03	0
実施例 2	ショート部も切断部もなし(良好)	1.1	0.02~0.03	-
実施例 3	ショート部も切断部もなし(良好)	1.2	0.02~0.04	0
実施例 4	ショート部も切断部もなし(良好)	1.2	0.02~0.04	0
比較例 1	ショート部4ヶ所あり	1.3	0.04~0.10	11

接合強度:n=3平均値

キャリア-接合強度:n=10の最小値~最大値

【0098】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明のキャリア銅箔付き銅箔及び樹脂付き銅箔は、ピンホールが無く、表面のR_z値が比較的小さい値であるにもかかわらず、基材との接合強度は高く、しかもエッチング時のE_f値も大きく、線間ピッチや線幅が30μm前後の高密度超微細配線を有するプリント配線基板用の銅箔 20 として好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のキャリア付き銅箔Aの断面構造を示*

【図1】



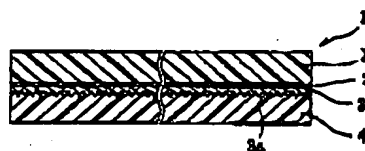
*す断面図である。

【図2】本発明の樹脂付き銅箔Bの断面構造を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 キャリア銅箔
- 2 剥離層
- 3 電解銅めっき層
- 3a 粗化層
- 4 Bステージの絶縁樹脂層

【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4E351 BB01 BB33 CC06 DD04 GG02
 4K024 AA02 AA03 AA05 AA08 AA09
 AB02 AB03 AB04 AB06 AB19
 BB11 BC02 CA16 DA01 DA10
 DB03 DB04 DB10 GA16
 5E343 BB24 DD43 DD56 GG02

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.